

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Oktober 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/077072 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 77/458,  
18/28, 18/61, C09J 183/10, C09D 183/10

Unterhaching (DE). SCHÄFER, Oliver [DE/DE]; Wald-  
friedhofstrasse 12, 81377 München (DE). STANJEK,  
Volker [DE/DE]; Hofbrunnstrasse 21, 81479 München  
(DE). PACHALY, Bernd [DE/DE]; Utzenstrasse 1, 84561  
Mehring/Öd (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01581

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut, Dr. usw.; c/o Wacker-Chemie  
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737  
München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Februar 2002 (14.02.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, PL, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:  
101 13 980.2 22. März 2001 (22.03.2001) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

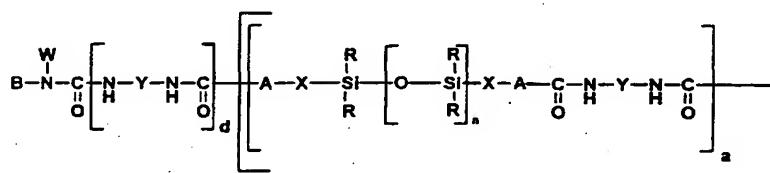
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-  
CHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstr. 20,  
81379 München (DE).

(72) Erfinder; und

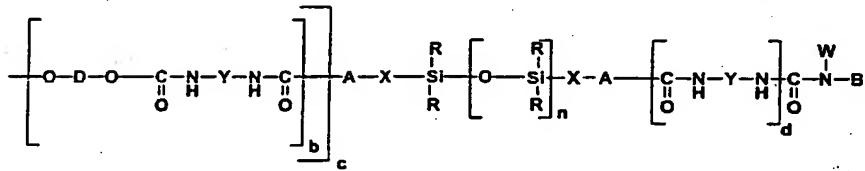
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHINDLER, Wol-  
fram [DE/DE]; Bürgermeister-Prenn-Strasse 8, 82008

(54) Title: SILANE-TERMINATED POLYDIORGANOSILOXANE URETHANE COPOLYMER

(54) Bezeichnung: SILANTERMINTIERTES POLYDIORGANOSILOXAN-URETHAN-COPOLYMER



(I)



WO 02/077072 A1

(57) Abstract: The invention relates to a silane-terminated polydiorganosiloxane urethane copolymer of general formula (I), whereby R, X, A, R', Y, D, B, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, W, m, n, a, b, c and d have the meanings as cited in Claim No. 1.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein silanterminiertes polydiorganosiloxan-Urethan-Copolymer der allge-  
meinen Formel I (I) wobei R, X, A, R', Y, D, B, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, W, m, n, a, b, c und d die an Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen  
aufweisen.

### Silanterminiertes Polydiorganosiloxan-Urethan-Copolymer

Die Erfindung betrifft silanterminierte Hybridpolymere auf Basis von Polydiorganosiloxan-Urethan-Copolymeren mit feuchtigkeitshärtenden Silanendgruppen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Die Eigenschaften von Polyurethanen und Siliconelastomeren sind in weiten Bereichen komplementär. Daher sollte die Kombination beider Systeme Materialien mit ausgezeichneten Eigenschaften zugänglich machen. Polyurethane zeichnen sich durch ihre gute mechanische Festigkeit, Elastizität und eine sehr gute Haftung und Abriebfestigkeit aus. Siliconelastomere dagegen besitzen eine ausgezeichnete Temperatur, UV-, und Bewitterungsstabilität. Dabei behalten sie ihre elastischen Eigenschaften bei tieferen Temperaturen bei und neigen deshalb auch nicht zur Versprödung. Daneben besitzen sie spezielle wasserabweisende und antihaftende Oberflächeneigenschaften.

Die Kombination der Vorteile beider Systeme führt nicht nur zu neuen Verbindungen mit niedrigen Glastemperaturen, geringen Oberflächenenergien, verbesserten thermischen und photochemischen Stabilitäten, geringer Wasseraufnahme und physiologisch inerten Materialien, sondern auch zu Materialien, bei denen die Eigenschaften durch das Verhältnis und die chemische Zusammensetzung der Silicon- und Polyurethanbestandteile einstellbar ist.

Untersuchungen wurden durchgeführt, um die schlechten Phasenverträglichkeiten der beiden Systeme zu überwinden. Durch Herstellung von Polymerblends konnten nur in wenigen speziellen Fällen ausreichende Verträglichkeiten erreicht werden. Erst mit der in J. Kozakiewicz, Prog. Org. Coat., 1996 (27), 123 beschriebenen Herstellung von Polydiorganosiloxan-Urethan-Copolymeren und in I. Yilgör, Polymer, 1984 (25), 1800 von Polydiorganosiloxan-Urea-Copolymeren konnte dieses Ziel erreicht werden. Die Umsetzung der Polymerbausteine erfolgt

letztlich nach einer vergleichsweise einfachen Polyaddition, wie sie für die Herstellung von Polyurethanen angewendet wird. Dabei werden als Ausgangsmaterialien für die Siloxanbausteine hydroxyalkyl-terminierte Polysiloxane (Siloxan-Urethan-Copolymere) und aminoalkylterminierte Polysiloxane (Siloxan-Urea-Copolymere) verwendet. Diese bilden die Weichsegmente in den Copolymeren, analog zu den Polyethern in reinen Polyurethansystemen. Als Hartsegmente werden die gängigen Diisocyanate eingesetzt, wobei diese auch noch durch Zusatz von kurzkettigen Diolen, wie 1,4-Butandiol zur Erreichung höherer Festigkeiten modifiziert werden können. Die Umsetzung der Aminoverbindungen mit Isocyanaten erfolgt dabei spontan und benötigt in aller Regel keinen Katalysator. Die Umsetzung von Hydroxyverbindungen wird durch Zusatz von Katalysatoren - meist Zinnverbindungen - durchgeführt.

Die Silicon- und Isocyanat-Polymerbausteine sind in einem weiten Bereich problemlos mischbar. Die mechanischen Eigenschaften werden durch das Verhältnis der unterschiedlichen Polymerblöcke (Silicon-Weichsegmente und Urethan/Urea-Hartsegmente) und wesentlich durch das verwendete Diisocyanat bestimmt. Im Falle der Harnstoff-Copolymere werden fast ausschließlich thermoplastische Materialien erhalten. Durch die starken Wechselwirkungen der Wasserstoffbrücken zwischen den Harnstoffeinheiten besitzen diese Verbindungen einen definierten Schmelz- bzw. Erweichungspunkt. Diese sind bei den Urethan-Copolymeren deutlich geringer, dadurch bilden diese Materialien meist hochviskose Flüssigkeiten.

Herkömmliche Polysiloxane werden für Elastomere, Dichtungen, Kleb- und Dichtstoffe oder Antihhaftbeschichtungen in Form thixotroper Pasten angewendet. Um die gewünschten Endfestigkeiten zu erreichen, wurden unterschiedliche Härtungswege der Massen entwickelt, mit dem Ziel, die gewünschten Strukturen zu festigen und die mechanischen Eigenschaften einzustellen. Meist müssen die Polymere aber durch den Zusatz von verstärkend wirkenden Additiven, wie

beispielsweise hochdispersen Kieselsäuren abgemischt werden, um ausreichende mechanische Eigenschaften zu erreichen.

Bei den Härtungssystemen unterscheidet man im Wesentlichen 5 zwischen Hochtemperatur vulkanisierenden Systemen (HTV) und Raumtemperatur vulkanisierenden Systemen (RTV). Bei den RTV-Massen gibt es sowohl ein- (1K) als auch zweikomponentige (2K) Systeme. In den 2K-Systemen werden die beiden Komponenten gemischt und damit katalytisch aktiviert und ausgehärtet. Der 10 Härtungsmechanismus und der benötigte Katalysator können dabei unterschiedlich sein. Üblicherweise erfolgt die Härtung durch eine peroxidische Vernetzung, durch Hydrosilylierung mittels Platinkatalyse oder durch Silankondensation. Dabei muss ein Kompromiss zwischen Verarbeitungszeit und Aushärtzeit 15 eingegangen werden. Die 1K-Systeme härten ausschließlich über Silankondensation unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit aus. Dieser Härtungsmechanismus ist für eine einfache Verarbeitung der Materialien interessant, wie sie für Kleb- und Dichtstoffe benötigt wird. Unter Ausschluss von Feuchtigkeit sind die 1K- 20 Systeme über längere Zeiträume lagerstabil. Die Aushärtung erfolgt vorwiegend über kondensationsvernetzende alkoxy-, acetoxy oder oximoterimierte Verbindungen.

Herkömmliche Polyurethane werden analog als 1K-Systeme oder 2K- 25 Systeme eingesetzt. Die 1K-Massen härten dabei durch den Kontakt von isocyanathaltigen Prepolymeren mit der Luftfeuchtigkeit aus. Dabei wird die Isocyanatgruppe in eine Aminogruppe und Kohlendioxid abgebaut. Die gebildeten Aminoverbindungen reagiert sofort mit weiterem Isocyanat. Das 30 freiwerdende Kohlendioxid ist im Falle von Sprayschäumen für die Schaumerzeugung neben dem Treibgas erwünscht, kann aber in Kleb- und Dichtstoffen zu Problemen durch Blasenbildung bei der Anwendung führen. Ferner ist ein Nachteil, dass in der Regel niedrige Viskositäten für eine günstige Verarbeitung 35 eingestellt werden müssen. Da die Polyurethanprepolymere meist sehr hohe Viskositäten aufzeigen, muss die Verarbeitung entweder bei höherer Temperatur durchgeführt werden oder dem

Polymer müssen zur Viskositätserniedrigung Monomere oder kurzkettige Oligomere zugesetzt werden.

Kritisch ist, dass die noch freien Isocyanatgruppen auf Grund ihrer hohen Reaktivität auch ausgesprochen reizende und toxische Wirkungen entfalten können. Auch stehen einige Amine, die aus den monomeren Isocyanaten gebildet werden, im Verdacht krebserregend zu sein. Daher kann ein Restmonomergehalt oder der Zusatz von Monomeren in Zukunft aus toxikologischen Gesichtspunkten problematisch sein.

Eine Vielzahl von Untersuchungen beschäftigt sich daher auch mit der Herstellung isocyanatfreier Polyurethanprepolymere. Als ein vielversprechender Lösungsweg hat sich die Herstellung von silanvernetzenden Prepolymeren erwiesen. Dabei werden in der Regel isocyanathaltige Prepolymere mit Aminosilanen umgesetzt.

Dadurch erhält man silanterminierte Polymere, wobei die Silangruppen weitere reaktive unter Feuchtigkeitszutritt vernetzende Substituenten wie Alkoxy-, Acetoxy oder Oximatogruppen tragen können. Die Härtung dieser Materialien erfolgt dann analog zu den oben beschriebenen Siliconen.

Allerdings muss bei diesen Polymeren ein Kompromiss zwischen den mechanischen Eigenschaften, weitgehend über das Molekulargewicht bestimmt, und den damit verbundenen Viskosität erzielt werden. Hohe Molekulargewichte sind für gute Reißfestigkeiten wichtig, allerdings besitzen diese Systeme sehr hohe Viskositäten und können nur noch bei höheren Temperaturen oder durch den Zusatz von Lösungsmitteln oder Weichmachern verarbeitet werden.

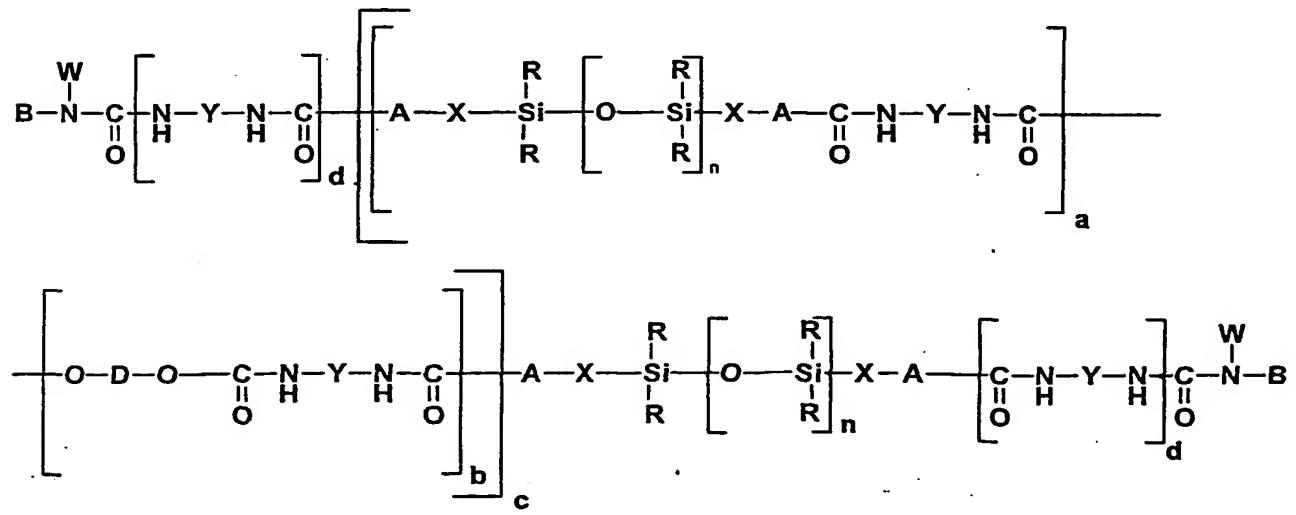
Der Härtungsmechanismus durch Silankondensation ist auch für Polydiorganosiloxan-Urea-Copolymere bekannt und wird beispielsweise in WO 96/34030 und EP-A-250 248 zur Herstellung spezieller Antihaltbeschichtungen eingesetzt. Die Synthese derartiger Polymere kann nur in Lösung oder durch Coextrusion erfolgen, da die erhaltenen Copolymere fast ausschließlich fest sind und vor Vernetzung thermoplastische Eigenschaften besitzen. Daher können sie auch nur bei höheren Temperaturen oder durch Lösungsauftrag verarbeitet werden.

5 In WO 95/21206 sind mit hydrolysierbaren Silanen terminierte Polyurethancopolymere beschrieben, die durch Umsetzung von einem Isocyanat-terminierten Polyurethan-Silicon-Polyether-  
10 Prepolymeren mit Diamin-Kettenverlängerer und Aminosilan in wässriger Dispersion hergestellt werden. Diese Polyurethancopolymere sind nur als Dispersion verarbeitbar. Durch die Anwesenheit von Wasser entstehen vielfach Verarbeitungsprobleme, beispielsweise bei der Abmischung mit wasserempfindlichen Rezepturbestandteilen oder auch Beeinträchtigungen bei der Applikation durch Schrumpf nach der Trocknung.

15 Es bestand die Aufgabe über Silangruppen kondensationsfähige Polydiorganosiloxan-Urethan-Copolymere bereitzustellen, welche hohe Molekulargewichte und dadurch günstige mechanische Eigenschaften aufweisen und gute Verarbeitungseigenschaften, wie niedrige Viskosität und Lösungsmittel- und Wasserfreiheit zeigen.

20

Gegenstand der Erfindung ist silantermuriertes  
Polydiorganosiloxan-Urethan-Copolymer der allgemeinen Formel 1



25

(1),

worin

- R einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- 5 x einen Alkylen-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O- ersetzt sein können,
- A ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe -NR'-,
- R' Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10
- 10 Kohlenstoffatomen,
- y einen gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- D einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700
- 15 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, ersetzt sein können,
- B einen Rest der allgemeinen Formel 2

20 -Z-Si(R<sup>1</sup>)<sub>m</sub>(R'')<sub>3-m</sub> (2),

- Z einen Alkylen-Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- R<sup>1</sup> einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12
- 25 Kohlenstoffatomen,
- R'' einen mit Feuchtigkeit reaktiven Rest, der ausgewählt wird aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Acyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminoxy- und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloximresten,
- W einen Rest B oder Wasserstoff,
- 30 m den Wert 0, 1 oder 2,
- n eine ganze Zahl von 1 bis 2000,
- a eine ganze Zahl von mindestens 1,
- b 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 30,
- c eine ganze Zahl von 1 bis 30 und
- 35 d den Wert 0 oder 1 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß, bezogen auf die Summe der Urethan- und Harnstoffgruppen, mindestens 30 Mol-% Urethangruppen enthalten sind.

Das silanterminierte Polydiorganosiloxan-Urethan-Copolymer der allgemeinen Formel 1 zeigt hohe Molekulargewichte bei guten Verarbeitungseigenschaften. Die Endeigenschaften der 5 vulkanisierten Polymere, wie die Elastizität und die Reißfestigkeit der Polymere wird durch das Verhältnis der Urethan- und Harnstoffeinheiten und der Polydiorganosiloxanketten und gegebenenfalls der Alkylenketten D erreicht. Die erfindungsgemäßen Polymere besitzen 10 Eigenschaften, wie sie für die Polyurethane und Polysiloxane bzw. daraus hergestellt Copolymeren bereits bekannt sind. Diese Eigenschaften werden bei gleichzeitiger Silankondensation zur Vernetzung und Aushärtung der Copolymeren erreicht.

15 Das silanterminierte Polydiorganosiloxan-Urethan-Copolymer der allgemeinen Formel 1 stellt ein Bindeglied zwischen den isocyanatvernetzenden Polyurethanverbindungen und den silanvernetzenden Siliconsystemen dar. Durch ihren speziellen Aufbau ist im Gegensatz zu bereits bekannten 20 Polydiorganosiloxan-Urea-Copolymeren ein deutlich erweitertes Einsatzgebiet möglich, da Verarbeitungseigenschaften, wie die Viskositäten leicht und variabel eingestellt werden können. Dies ist für eine Vielzahl von Anwendungen von besonderem Interesse.

25 Vor allem durch den Einsatz von Urethangruppen anstatt der Harnstoffgruppen kann eine deutliche Viskositätserniedrigung erreicht werden. Diese maßgeschneiderten Copolymeren ermöglichen den wasser- und lösungsmittelfreien Einsatz in Anwendungen wie 30 z.B. in Kleb- und Dichtstoffen oder für Oberflächenbeschichtungen, bei denen ein ausreichend niedrig viskos Polymer zur Verarbeitung bei Raumtemperatur erwünscht ist.

35 Vorzugsweise bedeutet R einen einwertigen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere nicht substituiert. Besonders bevorzugte Reste R sind Methyl, Ethyl, Vinyl und Phenyl.

Vorzugsweise bedeutet **X** einen Alkylen-Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist der Alkylen-Rest **X** nicht unterbrochen.

5

Vorzugsweise bedeutet **A** ein Sauerstoffatom.

Vorzugsweise bedeutet **R'** Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Wasserstoff.

10 Vorzugsweise bedeutet **A** ein Sauerstoffatom.

Vorzugsweise bedeutet **Y** einen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen, der vorzugsweise nicht substituiert ist.

15 Vorzugsweise bedeutet **D** einen Alkylenrest mit mindestens 10, insbesondere mindestens 20 Kohlenstoffatomen und höchstens 100, insbesondere höchstens 50 Kohlenstoffatomen.

20 Ebenfalls vorzugsweise bedeutet **D** einen Polyoxyalkylenrest, insbesondere Polyoxyethylenrest oder Polyoxypropylenrest mit mindestens 20, insbesondere mindestens 100 Kohlenstoffatomen und höchstens 800, insbesondere höchstens 200 Kohlenstoffatomen.

Vorzugsweise ist der Rest **D** nicht substituiert.

25 Vorzugsweise bedeutet **Z** einen Alkylen-Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylen, Ethylen und Propylen.

30 **R<sup>1</sup>** bedeutet vorzugsweise einen unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl oder Ethyl.

Vorzugsweise bedeutet **R''** einen Methoxy-, Ethoxy oder Acetoxyrest.

35 **n** bedeutet vorzugsweise eine ganze Zahl von mindestens 3, insbesondere mindestens 25 und vorzugsweise höchstens 800, insbesondere höchstens 400.

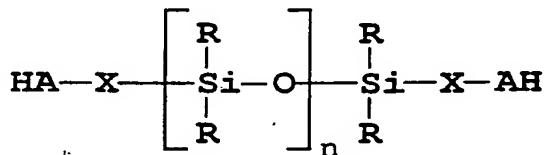
Vorzugsweise bedeutet **a** eine ganze Zahl von höchstens 10, insbesondere höchstens 5.

Wenn **b** ungleich 0, bedeutet **b** vorzugsweise eine ganze Zahl von 5 höchstens 10, insbesondere höchstens 5 besonders bevorzugt höchstens 10.

**c** bedeutet vorzugsweise eine ganze Zahl von höchstens 10, insbesondere höchstens 5.

10 Vorzugsweise sind im Copolymer der allgemeinen Formel 1, bezogen auf die Summe der Urethan- und Harnstoffgruppen, mindestens 50 Mol-%, insbesondere mindestens 75 Mol-% Urethangruppen enthalten.

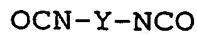
15 Die Copolymeren der allgemeinen Formel 1 können hergestellt werden durch Umsetzung von aminoalkyl- oder hydroxyalkylterminierten Polydiorganosiloxanen der allgemeinen Formel 3



(3),

20

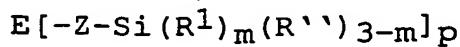
mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel 4



(4),

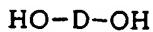
25

und Silanen der allgemeinen Formel 5



(5),

30 und falls **b** mindestens 1 ist, zusätzlich mit  $\alpha,\omega$ -OH-terminierten Alkylenen der allgemeinen Formel 6



(6),

wobei R, X, A, R', Y, D, B, Z, R<sup>1</sup>, R'', W, m, n, a, b, c und d die bei den allgemeinen Formeln 1 und 2 angegebenen Bedeutungen aufweisen und

p den Wert 1 bedeutet und

5 E eine Isocyanatgruppe oder eine Aminogruppe -NHR''', wobei R''' Wasserstoff oder einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder

p den Wert 2 bedeutet und

10 E einen -NH-Rest bedeutet.

Die Polydiorganosiloxane der allgemeinen Formel 3 sind vorzugsweise weitgehend frei von Kontaminationen aus höherfunktionellen und monofunktionellen Bestandteilen.

15 Monofunktionelle Bestandteile führen bei der Umsetzung zum Polymer zu nicht reaktiven Endgruppen, die in der Endterminierung durch die Silane nicht mehr umgesetzt werden können. Nicht härtbare Anteile führen meist zu klebrigen Produkten, die teilweise zu einem unerwünschten Ausbluten im 20 Vulkanisat führen können. Höherfunktionelle Polydiorganosiloxane sind ebenso unerwünscht, da diese bei der Umsetzung mit Diisocyanaten zur Bildung von Vernetzungspunkten führen, die die Viskosität der Materialien deutlich erhöhen und z.T. bereits eine Vorvernetzung des Materials während der 25 Synthese verursachen.

Die Herstellung geeigneter Aminoalkylpolydiorganosiloxane ist bekannt, ebenso die Herstellung von Hydroxyalkylpolydiorganosiloxanen, welche z.B. über Hydrosilylierung von  $\alpha, \omega$ -Dihydridopolydiorganosiloxane mit  $\alpha, \omega$ -30 Dihydroxyalkylenen erfolgt. Derartige Produkte sind kommerziell verfügbar, wie beispielsweise die Siliconöle Tegomer® H-Si 2111 / 2311 / 2711 der Goldschmidt AG, Deutschland oder IM 15, IM 22 der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland.

35 Beispiele für Diisocyanate der allgemeinen Formel 4 sind aliphatische Verbindungen wie Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Tetramethylen-1,4-diisocyanat und Methylendicyclohexy-4,4'-diisocyanat oder aromatische

Verbindungen wie Methylendiphenyl-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,5-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Xyloldiisocyanat, Tetramethyl-m-xyloldiisocyanat oder Mischungen dieser Isocyanate. Ein Beispiel für kommerziell erhältliche Verbindungen sind die Diisocyanate der DESMODUR®-Reihe (H, I, M, T, W) der Bayer AG, Deutschland. Bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate, bei denen Y ein Alkylenrest ist, da diese zu deutlich geringer viskosen Materialien führen, die zudem auch noch verbesserte UV-Stabilitäten zeigen, welche bei einer Außenanwendung der Polymere von Vorteil ist. Standard Polyurethansysteme mit aromatischen Diisocyanaten neigen in der Regel zur Vergilbung unter Abbau der Polymere und müssen aufwendiger gegen UV- und Lichteinwirkung geschützt werden.

Die  $\alpha, \omega$ -OH-terminierten Alkylene der allgemeinen Formel 6 sind bevorzugt Polyalkylene oder Polyoxyalkylene. Diese sollten aus den gleichen Gründen, wie bei den Polydiorganosiloxanen beschreiben, weitgehend frei von Kontaminationen aus mono-, tri- oder höherfunktionellen Polyoxyalkylenen sein. Hierbei können Polyetherpolyole, Polytetramethylendiole, Polyesterpolyole, Polycaprolactondiole aber auch  $\alpha, \omega$ -OH-terminierte Polyalkylene auf Basis von Polyvinylacetat, Polyvinylacetatethylencopolymeren, Polyvinylchloridcopolymeren, Polyisobutlydiole eingesetzt werden. Bevorzugt werden dabei Polyoxyalkyle verwendet, besonders bevorzugt Polypropylenglykole. Derartige Verbindungen sind als Basismaterialien unter anderem für Polyurethan-Weichschäume und für Beschichtungsanwendungen kommerziell mit Molekularmassen Mn bis über 10 000 erhältlich. Beispiele hierfür sind die BAYCOLL® Polyetherpolyole und Polyesterpolyole der Bayer AG, Deutschland oder die Acclaim® Polyetherpolyole der Lyondell Inc., USA. Es können auch monomere  $\alpha, \omega$ -Alkylendiole, wie Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol oder Hexandiol eingesetzt werden.

Die Silane der allgemeinen Formel 5 können reaktive Gruppen tragen, die mit Isocyanatgruppen reagieren. Bevorzugt sind hier

entsprechende Aminosilane. Ferner können auch Isocyanatosilane eingesetzt werden, die entsprechend mit den OH- und NH-Funktionen der Prepolymere umgesetzt werden können. Als reaktive Gruppen, die unter Feuchtigkeit aushärten, werden 5 speziell Alkoxygruppen eingesetzt.

Beispiele für geeignete Silane sind, Aminopropyltriethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan, Aminopropylmethyldiethoxysilan, Aminopropylmethyldimethoxysilan, Aminopropyldimethylmethoxysilan, 10 Aminopropyldimethylethoxysilan, Aminopropyltri(methylethylketoximo)silan, Aminopropylmethyldi(methylethylketoximo)silan, Bis-(Triethoxysilylproyl)amin, Bis-(Trimethoxysilylproyl)amin, Aminomethyltriethoxysilan, Aminomethyltrimethoxysilan, 15 Aminomethylmethyldiethoxysilan, Aminomethylmethyldimethoxysilan, Isocyanatopropyltriethoxysilan, Isocyanatopropyltrimethoxysilan, Isocyanatopropylmethyldiethoxysilan, 20 Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan, Isocyanatomethyltrimethoxysilan, Isocyanatomethyltriethoxysilan, Isocyanatomethylmethyldiethoxysilan, Isocyanatomethylmethyldimethoxysilan, 25 Isocyanatomethylmethyldimethylmethoxysilan, Isocyanatomethylmethylethoxysilan. Besonders bevorzugt sind die Isocyanatodi- und trimethoxysilane, zur Umsetzung von OH/NH-terminierten Prepolymeren hergestellt aus Hydroxyalkylpolydiorganosiloxanen 30 der allgemeinen Formel 3 und Polyethern der allgemeinen Formel 6 mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel 4. Eine Synthese über isocyanatterminierte Prepolymere und Aminosilane der allgemeinen Formel 5 ist ebenso möglich. Bevorzugt werden Isocyanatosilane der allgemeinen Formel 5 35 eingesetzt, weil dadurch Urethaneinheiten eingebaut werden, die zu niedrigeren Viskositäten als Harnstoffeinheiten führen.

Bei der Herstellung des Copolymeren der allgemeinen Formel 1 kann Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel 3, bei der A eine Aminogruppe -NR'- bedeutet, oder Hydroxyalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel 3, bei der A eine Hydroxygruppe -OH bedeutet oder ein Gemisch von Amino- und Hydroxyalkylpolydiorganosiloxan, mit oder ohne  $\alpha,\omega$ -OH-terminierte Alkylene der allgemeinen Formel 6 eingesetzt werden.

Bei der Herstellung des Copolymeren der allgemeinen Formel 1 beträgt das eingesetzte Verhältnis an NCO-Gruppen der Diisocyanate der allgemeinen Formel 4 zur Summe der HA-Gruppen und HO-Gruppen der hydroxyalkylterminierten Polydiorganosiloxane der allgemeinen Formel 3 und gegebenenfalls  $\alpha,\omega$ -OH-terminierten Alkylene der allgemeinen Formel 6 vorzugsweise 0,5 - 1,5, insbesondere 0,8 - 1,2.

Bei der Herstellung des Copolymeren der allgemeinen Formel 1 beträgt die Reaktionstemperatur bevorzugt 0 - 150 °C, insbesondere 20 - 100 °C und besonders bevorzugt 50 - 90 °C.

Die Herstellung der oben beschriebenen Prepolymere und die anschließende Endterminierung kann sowohl in Lösung als auch in Festsubstanz erfolgen. Wesentlich dabei ist, dass für die gewählte Polymermischung unter den Reaktionsbedingungen eine optimale und homogene Durchmischung der Bestandteile erfolgt und eine Phasenunverträglichkeit gegebenenfalls durch Lösungsvermittler verhindert wird. Die Herstellung hängt dabei vom verwendeten Lösungsmittel ab. Ist der Anteil der Hartsegmente wie Urethan- oder Harnstoffeinheiten groß, so muss gegebenenfalls ein Lösungsmittel mit einem hohen Löslichkeitsparameter wie beispielsweise DMF gewählt werden. Für die meisten Synthesen hat sich THF als ausreichend gut geeignet erwiesen.

Vorzugsweise werden alle Bestandteile in einem inerten Lösungsmittel gelöst. Besonders bevorzugt ist eine Synthese ohne Lösungsmittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform bei der Herstellung des Copolymeren der allgemeinen Formel 1 wird das Polydiorganosiloxan der allgemeinen Formel 3 mit dem 5 Diisocyanat der allgemeinen Formel 4 in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt, anschließend mit dem Dihydroxyalkylen der allgemeinen Formel 6 und wahlweise mit weiterem Diisocyanat der allgemeinen Formel 4 weiter umgesetzt und dann eine Endterminierung im Falle von OH-terminierten Prepolymeren mit 10 einem Isocyanatosilan der allgemeinen Formel 5, oder im Falle von NCO-terminierten Prepolymeren mit Aminosilan der allgemeinen Formel 5, durchgeführt, wobei die Reihenfolge von Polydiorganosiloxan der allgemeinen Formel 3 und Dihydroxyalkylen der allgemeinen Formel 6 auch umgedreht werden 15 kann.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bei der Herstellung des Copolymeren der allgemeinen Formel 1 wird erst das Polydiorganosiloxan der allgemeinen Formel 3 mit dem 20 Diisocyanat der allgemeinen Formel 4 umgesetzt, anschließend mit dem Dihydroxyalkylen der allgemeinen Formel 6 und wahlweise mit weiterem Diisocyanat der allgemeinen Formel 4 weiter umgesetzt und dann eine Endterminierung im Falle von OH-terminierten Prepolymeren mit einem Isocyanatosilan der 25 allgemeinen Formel 5, oder im Falle von NCO-terminierten Prepolymeren mit Aminosilan der allgemeinen Formel 5, durchgeführt, wobei die Reihenfolge von Polydiorganosiloxan der allgemeinen Formel 3 und Dihydroxyalkylen der allgemeinen Formel 6 auch umgedreht werden kann.

30 Für die Reaktion ohne Lösungsmittel ist die Homogenisierung der Mischung von entscheidender Bedeutung bei der Umsetzung. Ferner kann die Polymerisation auch durch die Wahl der Reaktionsfolge bei einer Stufensynthese gesteuert werden.

35 Die Herstellung sollte für eine bessere Reproduzierbarkeit generell unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Schutzgas, üblicherweise Stickstoff oder Argon erfolgen, um eine

vorzeitige Aushärtung durch Hydrolyse der Silangruppen zu vermeiden. Ferner sollten die eingesetzten Polymerbausteine vorher ausgeheizt werden, um niedermolekulare Verunreinigungen und Wasserspuren zu entfernen.

5

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise, wie bei der Herstellung von Polyurethanen üblich, durch Zugabe eines Katalysator. Geeignete Katalysatoren für die Herstellung sind Dialkylzinnverbindungen, wie beispielsweise Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, 10 oder tertiäre Amine wie beispielsweise N,N-Dimethylcyclohexanamin, 2-Dimethylaminoethanol, 4-Dimethylaminopyridin.

15 Die Katalysatormengen betragen vorzugsweise 0,01 - 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 - 2 %, besonders bevorzugt 0,01 - 0,5 %, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichte von Diisocyanaten der allgemeinen Formel 4, hydroxyalkylierterminierten Polydiorganosiloxanen der allgemeinen Formel 3, Silanen der allgemeinen Formel 5 und gegebenenfalls  $\alpha, \omega$ -OH-terminierten 20 Alkylenen der allgemeinen Formel 6.

Die Reaktionsverfolgung kann über verschiedene Analysemethoden durchgeführt werden. Die Umsetzung ist abgeschlossen, wenn die NCO-Bande im Infrarotspektrum nicht mehr nachweisbar ist.

25

Bevorzugte Anwendungen der silanterminierten Polydiorganosiloxan-Urethan-Copolymere der allgemeinen Formel 1 sind feuchtigkeitshärtendes Polymer in reiner Form, als Bestandteil in Kleb- und Dichtstoffen, als Basis für 30 thermoplastische und vulkanisierte Elastomere, für Membrane, wie selektiv gasdurchlässige Membrane, als härtbare Zusatzstoffe in Polymerblends, oder für Beschichtungsanwendungen z.B. in Antihhaftbeschichtungen, gewebeverträglichen Überzügen, flammgehemmten Überzügen und als 35 biokompatible Materialien.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen und alle Drücke 0,10 MPa (abs.). Alle Viskositäten 5 wurden bei 20 °C bestimmt. Die Molekularmassen wurden mittels GPC in Toluol (0,5 ml/min) bei 23 °C bestimmt (Säule: PLgel Mixed C + PLgel 100 Å, Detektor: RI ERC7515)

**Beispiel 1: Herstellung von silanterminierten PDMS-Urethan-  
10 Copolymer ohne Lösungsmittel**

a) Synthese des Copolymers durch Umsetzung des Siliconöls mit Diisocyanat und Isocyanatosilan in einer Stufe:  
392,0 g Bis-Hydroxyhexylpolydimethylsiloxan (Mn = 5600) werden bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff 15 überlagert, anschließend mit 250 ppm Dibutylzinndilaurat (entsprechend 50 ppm Zinn) versetzt und bei 80 - 85 °C durch rasches Zutropfen von 9,4 g Hexamethylendiisocyanat und 7,0 g Isocyanatopropyltriethoxysilan umgesetzt und weitere drei Stunden gerührt. Man erhält ein farbloses, klares Polymer mit 20 einer Viskosität von 46000 mPas bei einem Mn von 23600.

b) Synthese des Copolymers durch Umsetzung des Siliconöls mit Diisocyanat und Aminosilan in einer Stufe:  
252,0 g Bis-Hydroxyhexylpolydimethylsiloxan (Mn = 5600) werden bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff 25 überlagert, anschließend mit 250 ppm Dibutylzinndilaurat (entsprechend 50 ppm Zinn) versetzt und bei 80 - 85 °C durch rasches Zutropfen von 13,3 g Isophorondiisocyanat und 6,6 g Aminopropyltriethoxysilan umgesetzt und weitere drei Stunden gerührt. Man erhält ein farbloses, klares Polymer mit einer 30 Viskosität von 28000 mPas bei einem Mn von 13400.

Im Copolymer sind 75 Mol-% Urethangruppen, bezogen auf die Summe der Urethan- und Harnstoffgruppen enthalten.

c) Synthese des Copolymers durch stufenweise Umsetzung des Siliconöls mit Diisocyanat und Isocyanatosilan:  
392,0 g Bis-Hydroxyhexylpolydimethylsiloxan (Mn = 5600) werden bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt, mit Stickstoff überlagert, mit 250 ppm Dibutylzinndilaurat (entsprechend 50 ppm Zinn) versetzt und anschließend mit 9,4 g

Hexamethylendiisocyanat zwei Stunden bei 80 - 85 °C umgesetzt. Das Prepolymer wird dann mit 5,8 g Isocyanatopropyltrimethoxysilan bei 80 - 85 °C weitere zwei Stunden umgesetzt. Man erhält ein farbloses, klares Polymer mit 5 einer Viskosität von 43700 mPas bei einem Mn von 18500.

**Beispiel 2: Herstellung von silanterminierten PDMS-Urethan-Urea-Copolymer ohne Lösungsmittel**

a) 224,0 g Bis-Hydroxyhexylpolydimethylsiloxan (Mn = 5600) und 16,0 g Bis-Aminopropylpolydimethylsiloxan (Mn = 1600) werden bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff überlagert, anschließend mit 250 ppm Dibutylzinndilaurat (entsprechend 50 ppm Zinn) versetzt und bei 80 - 85 °C durch rasches Zutropfen von 7,4 g Isophorondiisocyanat und 8,3 g Isocyanatopropyltriethoxysilan umgesetzt und weitere drei Stunden gerührt. Man erhält ein farbloses, klares Polymer mit einer Viskosität von 18000 mPas bei einem Mn von 10200.

Im Copolymer sind 85 Mol-% Urethangruppen, bezogen auf die Summe der Urethan- und Harnstoffgruppen enthalten.

b) 168,0 g Bis-Hydroxyhexylpolydimethylsiloxan (Mn = 5600) und 48,0 g Bis-Aminopropylpolydimethylsiloxan (Mn = 1600) werden bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt, mit Stickstoff überlagert, mit 250 ppm Dibutylzinndilaurat (entsprechend 50 ppm Zinn) versetzt und bei 80 - 85 °C durch rasches Zutropfen von 8,8 g Isophorondiisocyanat und 9,9 g Isocyanatopropyltriethoxysilan umgesetzt und weitere drei Stunden gerührt. Man erhält ein farbloses, klares Polymer mit einer Viskosität von 150 000 mPas bei einem Mn von 8000.

Im Copolymer sind 62 Mol-% Urethangruppen, bezogen auf die Summe der Urethan- und Harnstoffgruppen enthalten.

**Beispiel 3: Herstellung von silanterminiertem PDMS-Urethan-Copolymer mit Lösungsmittel**

35 392,0 g Bis-Hydroxyhexylpolydimethylsiloxan (Mn = 5600) werden bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt, mit Stickstoff überlagert, mit 200 ml trockenem THF und 250 ppm Dibutylzinndilaurat (entsprechend 50 ppm Zinn) versetzt und

anschließend mit 9,4 g Hexamethylen-diisocyanat zwei Stunden bei 65 - 70 °C umgesetzt. Das Prepolymer wird dann mit 5,8 g Isocyanatopropyltrimethoxysilan weitere zwei Stunden umgesetzt. Man erhält nach Eindampfen des Lösungsmittels ein farbloses, 5 klares Polymer mit einer Viskosität von 25600 mPas bei einem Mn von 13900.

**Beispiel 4: Herstellung von silanterminierten PDMS-Urethan-Polyether-Copolymeren ohne Lösungsmittel**

10 a) Synthese des Prepolymers aus Siliconöl und Polyether durch Umsetzung eines Gemisches der beiden Polymerbausteine: 21,3 g Polypropylenglykol (Mn = 425) werden mit 211,8 g Bis-Hydroxyhexylpolydimethylsiloxan (Mn = 2000) vermischt und bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff überlagert, anschließend mit 250 ppm Dibutylzinndilaurat (entsprechend 50 ppm Zinn) versetzt und bei 80 - 85 °C durch rasches Zutropfen mit 16,7 g Isophorondiisocyanat umgesetzt und weitere zwei Stunden gerührt. Das so erhaltene OH-terminierte Prepolymer wird dann mit 37,1 g Isocyanatopropyltriethoxysilan 15 bei 80 - 85 °C weitere zwei Stunden umgesetzt. Man erhält ein farbloses, klares Polymer mit einer Viskosität von 5000 mPas bei einem Mn von 11000.

20 b) Synthese des Prepolymers aus Siliconöl und Polyether durch stufenweise Umsetzung der beiden Polymerbausteine: 25 42,5 g Polypropylenglykol (Mn = 425) werden bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt, mit Stickstoff überlagert, mit 250 ppm Dibutylzinndilaurat (entsprechend 50 ppm Zinn) versetzt und anschließend mit 44,4 g Isophorondiisocyanat zwei Stunden bei 80 - 85 °C umgesetzt. 106,4 g Bis-Hydroxyhexylpolydimethylsiloxan (Mn = 5600) (vorher ebenfalls bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt) werden rasch zugegeben und weitere zwei Stunden bei 80 °C gerührt. Das Prepolymer wird dann mit 49,5 g Isocyanatopropyltriethoxysilan 30 bei 80 - 85 °C weitere zwei Stunden umgesetzt. Man erhält ein farbloses, klares Polymer mit einer Viskosität von 4.100 mPas bei einem Mn von 12000.

**Beispiel 5: Herstellung von silanterminiertem PDMS-Urethan-Polyether-Copolymer mit Lösungsmittel**

10,6 g Polypropylenglykol (Mn = 425) werden bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt, mit Stickstoff überlagert, mit 300 5 ml trockenem THF und 250 ppm Dibutylzinndilaurat (entsprechend 50 ppm Zinn) versetzt und anschließend mit 11,1 g Isophorondiisocyanat zum Sieden erhitzt (65 - 70 °C) und zwei Stunden umgesetzt. 280,0 g Bis-Hydroxyhexylpolydimethylsiloxan (Mn = 5600) (vorher ebenfalls bei 60 °C eine Stunde im Vakuum 10 ausgeheizt) werden rasch zugegeben und weitere zwei Stunden bei 65 - 70 °C im siedendem THF gerührt. Das Prepolymer wird dann 15 mit 12,4 g Isocyanatopropyltriethoxysilan weitere zwei Stunden umgesetzt. Man erhält nach Eindampfen des Lösungsmittels ein farbloses, klares Polymer mit einer Viskosität von 2400 mPas bei einem Mn von 10500.

**Beispiel 6: Herstellung eines silanterminierten PDMS-Urea-Copolymeren mit Lösungsmittel (Vergleichsbeispiel)**

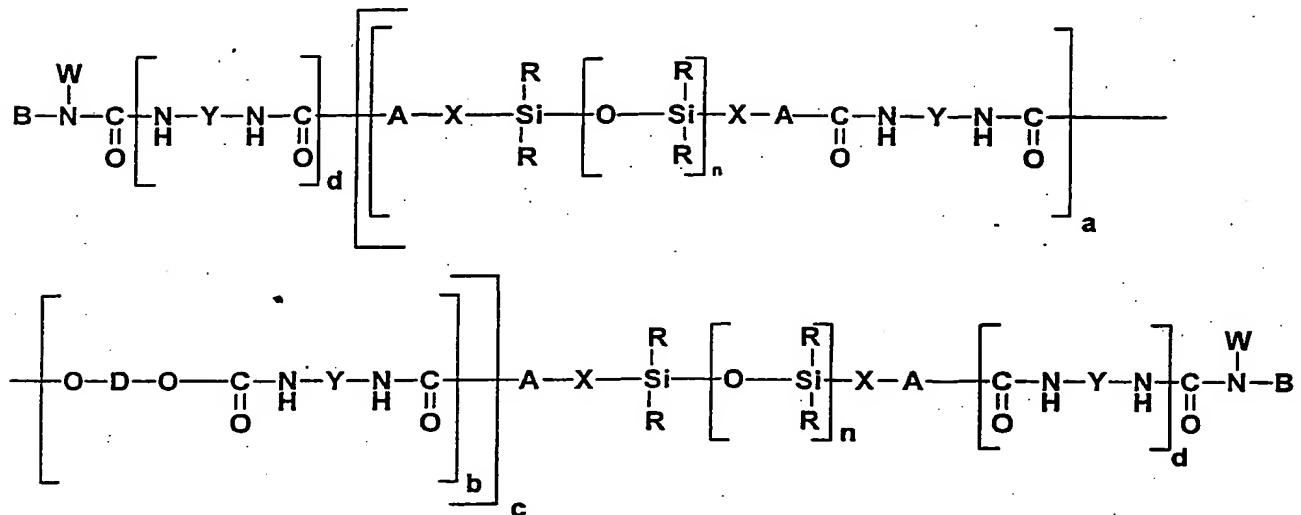
a) 100,0 g Bis-Aminopropylpolydimethylsiloxan (Mn = 1600, 20 hergestellt nach EP-A-250 248) werden bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt, mit Stickstoff überlagert, mit 80 ml trockenem THF versetzt, anschließend 8,4 g Hexamethylendiisocyanat und 6,5 g Isocyanatopropyltriethoxysilan rasch zudosiert und bei 25 Raumtemperatur umgesetzt. Danach eine weitere Stunde zum Sieden erhitzt (65 - 70 °C). Das THF wird im Vakuum abgedampft und man erhält ein farbloses, leicht gelbliches Polymer mit einem Erweichungsbereich von 80 - 90 °C.

b) 100,0 g Bis-Aminopropylpolydimethylsiloxan (Mn = 7600, 30 hergestellt nach EP-A-250 248) werden bei 60 °C eine Stunde im Vakuum ausgeheizt, mit Stickstoff überlagert, mit 150 ml trockenem THF versetzt, anschließend 1,77 g Hexamethylendiisocyanat und 1,48 g Isocyanatopropyltriethoxysilan rasch zudosiert und bei 35 Raumtemperatur umgesetzt. Danach eine weitere Stunde zum Sieden erhitzt (65 - 70 °C). Das THF wird im Vakuum abgedampft und man erhält ein farbloses, leicht gelbliches Polymer mit einem Erweichungsbereich von 90 - 95 °C.

## Patentansprüche

1. Silanterminiertes Polydiorganosiloxan-Urethan-Copolymer der allgemeinen Formel 1

5



(1),

worin

10 **R** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

**X** einen Alkylen-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleneneinheiten durch Gruppen -O- ersetzt sein können,

15 **A** ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe -NR'-, **R'** Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

**Y** einen gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

20 **D** einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleneneinheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, ersetzt sein können,

25 **B** einen Rest der allgemeinen Formel 2

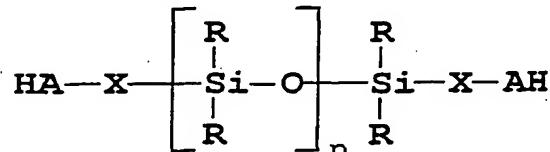
$-Z-Si(R^1)_m(R^2)_{3-m}$  (2),

**Z** einen Alkylen-Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,  
**R<sup>1</sup>** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor  
5 substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12  
Kohlenstoffatomen,  
**R<sup>2</sup>** einen mit Feuchtigkeit reaktiven Rest, der ausgewählt wird  
aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Acyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminoxy- und  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloximoresten,  
10 **W** einen Rest **B** oder Wasserstoff,  
**m** den Wert 0, 1 oder 2,  
**n** eine ganze Zahl von 1 bis 30,  
**a** eine ganze Zahl von mindestens 1,  
**b** 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000,  
15 **c** eine ganze Zahl von 1 bis 30 und  
**d** den Wert 0 oder 1 bedeuten,  
mit der Maßgabe, daß, bezogen auf die Summe der Urethan-  
und Harnstoffgruppen, mindestens 30 Mol-% Urethangruppen  
enthalten sind.

20

2. Copolymer nach Anspruch 1, bei dem **n** eine ganze Zahl von 3 bis 400 bedeutet.
3. Copolymer nach Anspruch 1 oder 2, bei dem **a** eine ganze Zahl von höchstens 10 bedeutet.
4. Copolymer nach Anspruch 1 bis 3, bei dem **b** den Wert 0 bedeutet.
- 30 5. Copolymer nach Anspruch 1 bis 4, bei dem **Y** ein Alkylenrest ist.
6. Copolymer nach Anspruch 1 bis 5, bei dem, bezogen auf die Summe der Urethan- und Harnstoffgruppen, mindestens 50 Mol-% Urethangruppen enthalten sind.
- 35 7. Copolymer nach Anspruch 1 bis 6, bei dem **A** ein Sauerstoffatom ist.

8. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren gemäß Anspruch 1 bis 7, bei dem aminoalkyl- oder hydroxyalkylterminierte Polydiorganosiloxane der allgemeinen Formel 3



5

(3),

mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel 4

OCN-Y-NCO

(4),

10

und Silanen der allgemeinen Formel 5

E[-Z-Si(R<sup>1</sup>)<sub>m</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>]p

(5),

15

und falls **b** mindestens 1 ist, zusätzlich mit  $\alpha, \omega$ -OH-terminierten Alkylenen der allgemeinen Formel 6

HO-D-OH

(6),

20

wobei **R**, **X**, **A**, **R'**, **Y**, **D**, **B**, **Z**, **R<sup>1</sup>**, **R<sup>2</sup>**, **W**, **m**, **n**, **a**, **b**, **c** und **d** die bei den allgemeinen Formeln 1 und 2 angegebenen Bedeutungen aufweisen und

**P** den Wert 1 bedeutet und

**E** eine Isocyanatogruppe oder eine Aminogruppe -NHR<sup>'''</sup>,

25

wobei **R<sup>'''</sup>** Wasserstoff oder einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder

**P** den Wert 2 bedeutet und

30

**E** einen -NH-Rest bedeutet umgesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem **E** eine Isocyanatogruppe ist.

10. Verwendung der Copolymere gemäß Anspruch 1 bis 7 und der  
gemäß Anspruch 8 und 9 hergestellten Copolymere als  
feuchtigkeitshärtendes Polymer, als Bestandteil in Kleb-  
5 und Dichtstoffen, als Basisstoff für thermoplastische und  
vulkanisierte Elastomere, für Membrane, als härtbare  
Zusatzstoffe in Polymerblends, für Beschichtungsanwendungen  
oder als biokompatible Materialien.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01581

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G77/458 C08G18/28 C08G18/61 C09J183/10 C09D183/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09J C09D C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X        | WO 96 34030 A (MINNESOTA MINING & MFG<br>; SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R<br>(U) 31 October 1996 (1996-10-31)<br>cited in the application<br>examples 73-77 | 1-4,8-10              |
| X        | EP 0 250 248 A (MINNESOTA MINING & MFG)<br>23 December 1987 (1987-12-23)<br>cited in the application<br>page 4, line 45 -page 5, line 5                              | 1-5,8-10              |
| A        | WO 96 34029 A (MINNESOTA MINING & MFG<br>; SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R<br>(U) 31 October 1996 (1996-10-31)<br>the whole document                         | 1-10                  |

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2002

Date of mailing of the international search report

06/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01581

| Patent document cited in search report |   | Publication date |  | Patent family member(s) |  | Publication date |
|--|---|------------------|--|-------------------------|--|------------------|
| WO 9634030                             | A | 31-10-1996       |  | WO 9634030 A1           |  | 31-10-1996       |
|  |   |                  |  | AU 5668396 A            |  | 18-11-1996       |
|  |   |                  |  | BR 9608034 A            |  | 12-01-1999       |
|  |   |                  |  | CA 2218363 A1           |  | 31-10-1996       |
|  |   |                  |  | CN 1186505 A            |  | 01-07-1998       |
|  |   |                  |  | EP 0822952 A1           |  | 11-02-1998       |
|  |   |                  |  | JP 11504373 T           |  | 20-04-1999       |
| EP 0250248                             | A | 23-12-1987       |  | AU 591989 B2            |  | 21-12-1989       |
|  |   |                  |  | AU 7447487 A            |  | 24-12-1987       |
|  |   |                  |  | BR 8703101 A            |  | 08-03-1988       |
|  |   |                  |  | CA 1339226 A1           |  | 05-08-1997       |
|  |   |                  |  | DE 3752135 D1           |  | 11-12-1997       |
|  |   |                  |  | DE 3752135 T2           |  | 16-04-1998       |
|  |   |                  |  | EP 0250248 A2           |  | 23-12-1987       |
|  |   |                  |  | EP 0737700 A2           |  | 16-10-1996       |
|  |   |                  |  | ES 2110391 T3           |  | 16-02-1998       |
|  |   |                  |  | HK 1011036 A1           |  | 22-09-2000       |
|  |   |                  |  | JP 2901236 B2           |  | 07-06-1999       |
|  |   |                  |  | JP 10310628 A           |  | 24-11-1998       |
|  |   |                  |  | JP 3075470 B2           |  | 14-08-2000       |
|  |   |                  |  | JP 10279915 A           |  | 20-10-1998       |
|  |   |                  |  | JP 2799381 B2           |  | 17-09-1998       |
|  |   |                  |  | JP 8231726 A            |  | 10-09-1996       |
|  |   |                  |  | JP 3024678 B2           |  | 21-03-2000       |
|  |   |                  |  | JP 10060386 A           |  | 03-03-1998       |
|  |   |                  |  | JP 2784761 B2           |  | 06-08-1998       |
|  |   |                  |  | JP 63003029 A           |  | 08-01-1988       |
|  |   |                  |  | KR 9609692 B1           |  | 23-07-1996       |
|  |   |                  |  | KR 9609691 B1           |  | 23-07-1996       |
|  |   |                  |  | TR 24305 A              |  | 01-08-1991       |
|  |   |                  |  | US 5512650 A            |  | 30-04-1996       |
|  |   |                  |  | US 5461134 A            |  | 24-10-1995       |
|  |   |                  |  | US 5214119 A            |  | 25-05-1993       |
|  |   |                  |  | US 5290615 A            |  | 01-03-1994       |
|  |   |                  |  | ZA 8704414 A            |  | 22-02-1989       |
| WO 9634029                             | A | 31-10-1996       |  | AU 5630296 A            |  | 18-11-1996       |
|  |   |                  |  | BR 9608028 A            |  | 17-02-1999       |
|  |   |                  |  | CA 2219787 A1           |  | 31-10-1996       |
|  |   |                  |  | CN 1181764 A            |  | 13-05-1998       |
|  |   |                  |  | EP 0822951 A1           |  | 11-02-1998       |
|  |   |                  |  | JP 11504372 T           |  | 20-04-1999       |
|  |   |                  |  | WO 9634029 A1           |  | 31-10-1996       |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01581

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08G77/458 C08G18/28 C08G18/61 C09J183/10 C09D183/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09J C09D C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | WO 96 34030 A (MINNESOTA MINING & MFG<br>; SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R<br>(U) 31. Oktober 1996 (1996-10-31)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Beispiele 73-77<br>--- | 1-4, 8-10          |
| X          | EP 0 250 248 A (MINNESOTA MINING & MFG)<br>23. Dezember 1987 (1987-12-23)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 4, Zeile 45 -Seite 5, Zeile 5<br>---                           | 1-5, 8-10          |
| A          | WO 96 34029 A (MINNESOTA MINING & MFG<br>; SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R<br>(U) 31. Oktober 1996 (1996-10-31)<br>das ganze Dokument<br>---                          | 1-10               |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. Mai 2002

06/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01581

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument |   | Datum der Veröffentlichung |    | Mitglied(er) der Patentfamilie |  | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|----|--------------------------------|--|----------------------------|
| WO 9634030                                      | A | 31-10-1996                 | WO | 9634030 A1                     |  | 31-10-1996                 |
|   |   |                            | AU | 5668396 A                      |  | 18-11-1996                 |
|   |   |                            | BR | 9608034 A                      |  | 12-01-1999                 |
|   |   |                            | CA | 2218363 A1                     |  | 31-10-1996                 |
|   |   |                            | CN | 1186505 A                      |  | 01-07-1998                 |
|   |   |                            | EP | 0822952 A1                     |  | 11-02-1998                 |
|   |   |                            | JP | 11504373 T                     |  | 20-04-1999                 |
| EP 0250248                                      | A | 23-12-1987                 | AU | 591989 B2                      |  | 21-12-1989                 |
|   |   |                            | AU | 7447487 A                      |  | 24-12-1987                 |
|   |   |                            | BR | 8703101 A                      |  | 08-03-1988                 |
|   |   |                            | CA | 1339226 A1                     |  | 05-08-1997                 |
|   |   |                            | DE | 3752135 D1                     |  | 11-12-1997                 |
|   |   |                            | DE | 3752135 T2                     |  | 16-04-1998                 |
|   |   |                            | EP | 0250248 A2                     |  | 23-12-1987                 |
|   |   |                            | EP | 0737700 A2                     |  | 16-10-1996                 |
|   |   |                            | ES | 2110391 T3                     |  | 16-02-1998                 |
|   |   |                            | HK | 1011036 A1                     |  | 22-09-2000                 |
|   |   |                            | JP | 2901236 B2                     |  | 07-06-1999                 |
|   |   |                            | JP | 10310628 A                     |  | 24-11-1998                 |
|   |   |                            | JP | 3075470 B2                     |  | 14-08-2000                 |
|   |   |                            | JP | 10279915 A                     |  | 20-10-1998                 |
|   |   |                            | JP | 2799381 B2                     |  | 17-09-1998                 |
|   |   |                            | JP | 8231726 A                      |  | 10-09-1996                 |
|   |   |                            | JP | 3024678 B2                     |  | 21-03-2000                 |
|   |   |                            | JP | 10060386 A                     |  | 03-03-1998                 |
|   |   |                            | JP | 2784761 B2                     |  | 06-08-1998                 |
|   |   |                            | JP | 63003029 A                     |  | 08-01-1988                 |
|   |   |                            | KR | 9609692 B1                     |  | 23-07-1996                 |
|   |   |                            | KR | 9609691 B1                     |  | 23-07-1996                 |
|   |   |                            | TR | 24305 A                        |  | 01-08-1991                 |
|   |   |                            | US | 5512650 A                      |  | 30-04-1996                 |
|   |   |                            | US | 5461134 A                      |  | 24-10-1995                 |
|   |   |                            | US | 5214119 A                      |  | 25-05-1993                 |
|   |   |                            | US | 5290615 A                      |  | 01-03-1994                 |
|   |   |                            | ZA | 8704414 A                      |  | 22-02-1989                 |
| WO 9634029                                      | A | 31-10-1996                 | AU | 5630296 A                      |  | 18-11-1996                 |
|   |   |                            | BR | 9608028 A                      |  | 17-02-1999                 |
|   |   |                            | CA | 2219787 A1                     |  | 31-10-1996                 |
|   |   |                            | CN | 1181764 A                      |  | 13-05-1998                 |
|   |   |                            | EP | 0822951 A1                     |  | 11-02-1998                 |
|   |   |                            | JP | 11504372 T                     |  | 20-04-1999                 |
|   |   |                            | WO | 9634029 A1                     |  | 31-10-1996                 |